

DERWENT-ACC-NO: 2002-311240

DERWENT-WEEK: 200235

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Efficient method of o-alkylating  
phenol derivatives into  
alkylether compounds, useful starting  
materials or  
intermediates for producing  
agrochemicals, drugs or  
industrial chemicals

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM CO LTD[SUMO]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0220516 (July 21, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2002030015 A	006	C07C 041/09	January 29, 2002	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP2002030015A	July 21, 2000	N/A	2000JP-0220516

INT-CL (IPC): C07B061/00, C07C041/09 , C07C043/23

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002030015A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - o-Alkylation of phenol derivatives comprises  
reaction of phenol  
derivatives (1) with monohydric alcohol.

DETAILED DESCRIPTION - A method of o-alkylating phenol  
derivatives comprises  
allowing phenol derivatives of formula (1) to react with  
monohydric alcohol in  
the presence of zeolite or metal halide catalyst and under

condition of the  
alcohol becoming supercritical state.

R1, R2 = H or 1-10C alkyl; and

n = 1 or 2.

USE - This method is useful for producing phenol derivatives  
whose hydroxy  
group is o-alkylated, that is alkylether compounds, useful  
starting materials  
or intermediates for producing agrochemicals, drugs or  
industrial chemicals.

ADVANTAGE - This method permits production of o-alkylated  
alkylether compounds  
with high selectivity in a relatively small reaction  
container on condition of  
favorable thermal diffusion.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: EFFICIENCY METHOD ALKYLATED PHENOL DERIVATIVE  
COMPOUND USEFUL  
START MATERIAL INTERMEDIATE PRODUCE AGROCHEMICAL  
DRUG INDUSTRIAL  
CHEMICAL

DERWENT-CLASS: B05 C03 E14

CPI-CODES: B10-E02; B10-H01; C10-E02; C10-H01; E10-E02A;  
E10-E02B1; E10-H01D;  
E10-H01E;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M2 \*01\*

Fragmentation Code

G012 G014 G015 G016 G017 G018 G100 H4 H401 H402  
H403 H441 H442 H443 H541 H542 H8 M210 M211 M212  
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M231  
M232 M233 M240 M272 M280 M281 M282 M283 M320 M414  
M510 M520 M531 M540 M720 M904 M905 N209 N262 N309  
N342 N441 N513

Markush Compounds

200062-23201-K 200062-23201-P

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

G012 G014 G015 G016 G017 G018 G100 H4 H401 H402  
H403 H441 H442 H443 H541 H542 H8 M210 M211 M212  
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M231  
M232 M233 M240 M272 M280 M281 M282 M283 M320 M414  
M510 M520 M531 M540 M720 M904 M905 N209 N262 N309  
N342 N441 N513  
Markush Compounds  
200062-23201-K 200062-23201-P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-090798

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-30015  
(P2002-30015A)

(43)公開日 平成14年1月29日(2002.1.29)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 7 C 41/09		C 0 7 C 41/09	4 H 0 0 6
C 0 7 B 61/00		C 0 7 B 61/00	B 4 H 0 3 9
	3 0 0		3 0 0
C 0 7 C 43/23		C 0 7 C 43/23	C
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願2000-220516(P2000-220516)

(22)出願日 平成12年7月21日(2000.7.21)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 後藤 文郷

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72)発明者 田中 浩三

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

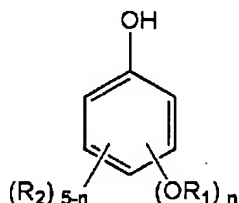
(54)【発明の名称】 フェノール誘導体のO-アルキル化方法

(57)【要約】

【課題】フェノール誘導体とアルコールを反応させてフェノール誘導体の水酸基のO-アルキル化したアルキルエーテル化合物を製造する際に、小さい反応容器でも高選択率でかつ熱拡散性の良い条件で製造できる方法を提供する。

【解決手段】一般式(1)

【化1】



..... (1)

【0001】【式中、R<sub>1</sub>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し、nは1又は2の整数を表す。】で示されるフェノール誘導体と、一価のアルコールとを、ゼオライト又は金属ハロゲン化合物触媒の存在

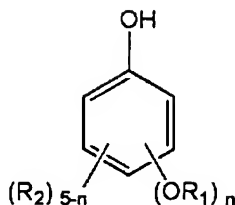
下、該アルコールが超臨界状態になる条件下で反応させる、該フェノール誘導体の水酸基のO-アルキル化方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)

【化1】



..... (1)

【式中、R<sub>1</sub>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し、nは1又は2の整数を表す。】で示されるフェノール誘導体と、一価のアルコールとを、ゼオライト又は金属ハロゲン化物触媒の存在下、該アルコールが超臨界状態になる条件下で反応させることを特徴とするフェノール誘導体のO-アルキル化方法。

【請求項2】上記一般式(1)で示されるフェノール誘導体と、一価のアルコールとを、ゼオライト又は金属ハロゲン化物触媒、及び二酸化炭素の存在下、該アルコール及び二酸化炭素の混合物が超臨界状態になる条件下で反応させる請求項1記載の方法。

【請求項3】フェノール誘導体がヒドロキノン、レゾルシン又はカテコールである請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】一価のアルコールがメタノール又はエタノールである請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】一価のアルコールがメタノールである請求項4記載の方法。

【請求項6】ゼオライトがX型ゼオライト又はY型ゼオライトである請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】ゼオライトのカチオンサイトに存在するイオンがアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを含む請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フェノール誘導体の水酸基のO-アルキル化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フェノール誘導体の水酸基のO-アルキル化したアルキルエーテル化合物は医薬、農薬、香料、工業薬品等の原料や中間体として工業的に用いられている。従来、該アルキルエーテル化合物は、フェノール誘導体をジアルキル硫酸類と反応させて製造する方法が知られている。ただし高価で毒性の強いジアルキル硫酸類を用いている点、硫酸廃水処理が必要である点が問題であった。

【0003】このような欠点を改善するために、フェノール誘導体をアルコールと気相で反応させる方法が各種提案されている。例えば、Catalysis Today、第44巻、253頁(1998年)には、X型ゼ

2

オライトを触媒としたフェノール誘導体の該アルキルエーテル化合物を製造する方法が記載されている。しかし、この方法は気相で反応を行っているため、大きな反応容器が必要であるだけでなく、熱拡散が十分でないため反応速度が比較的低く、局所的な温度差もつきやすいという問題点があった。一方、特開平9-151151号公報には、ヒドロキノンをアルコールと高圧下液相で反応させて、4-メトキシフェノールを製造する方法が記載されている。ただし液相中での反応は拡散係数が小さく、原料と触媒とを十分に接触させるために滞留時間を長く取る必要があることが知られている。特開平11-236344号公報には、フェノール誘導体をアルコールと超臨界状態で反応させて、該アルキルエーテル化合物を製造する方法が記載されているが、該フェノール誘導体がカルボキシル基を有しているか、又は別途カルボン酸の存在が必要であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フェノール誘導体とアルコールを反応させてフェノール誘導体の水酸基のO-アルキル化したアルキルエーテル化合物を製造する際に、小さい反応容器でも高選択率でかつ熱拡散性の良い条件で製造できる方法を提供することにある。

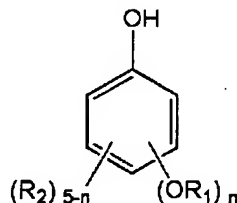
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の状況に鑑み、鋭意研究を続けた結果、フェノール誘導体と一価のアルコールとを、ゼオライト又は金属ハロゲン化物触媒の存在下に超臨界状態になる条件下で反応させることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、一般式(1)

【0007】

【化2】



..... (1)

【0008】【式中、R<sub>1</sub>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し、nは1又は2の整数を表す。】で示されるフェノール誘導体と、一価のアルコールとを、ゼオライト又は金属ハロゲン化物触媒の存在下、該アルコールが超臨界状態になる条件下で反応させる、該フェノール誘導体の水酸基のO-アルキル化方法【以下、本発明製法(1)と記す。】に係るものである。

【0009】また、本発明は、上記一般式(1)で示さ

れるフェノール誘導体と、一価のアルコールとを、ゼオライト又は金属ハロゲン化物触媒、及び二酸化炭素の存在下、該アルコール及び二酸化炭素の混合物が超臨界状態になる条件下で反応させる、該フェノール誘導体の水酸基のO-アルキル化方法〔以下、本発明製法(2)と記す。〕に係るものである。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において出発原料として用いる一般式

(1)で示されるフェノール誘導体のR<sub>1</sub>において、アルキル基は直鎖であっても分岐があってもよく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。また一般式(1)で示されるフェノール誘導体のR<sub>2</sub>において、アルキル基は直鎖であっても分岐があってもよく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。かかるフェノール誘導体の具体例としては、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、メトキシフェノール、メチルヒドロキノン、ピロガロール、ベンゼントリオール等があげられるが、好ましくはヒドロキノン、レゾルシン、カテコールである。これらは単独でも、混合物でも使用できる。

【0011】本発明において、もう1つの出発原料であるアルコールは、一価のアルコールであれば特に限定されないが、炭素数1~10の一価のアルコールであることが好ましい。かかるアルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール等があげられる。メタノール又はエタノールがより好ましく、メタノールがさらに好ましい。これらのアルコールは、単独でも、混合物でも使用できる。

【0012】一般式(1)で示されるフェノール誘導体に対するアルコールのモル比は、使用する化合物により適宜決定されるが、一般に3から1000であり、3から300が好ましく使用できる。

【0013】本発明製法(1)においては、一価のアルコールが超臨界状態になる条件下で反応させることを特徴とする。また、本発明製法(2)においては、該アルコール及び二酸化炭素の混合物が超臨界状態になる条件下で反応させることを特徴とする。ここに本発明でいう超臨界状態とは次の状態をいう。物質には、固有の気体、液体、固体の3態があり、さらに、臨界温度および臨界圧力以上になると、圧力をかけても凝縮しない流体相がある。この状態を超臨界状態という。超臨界状態にある流体は、液体や気体の通常の性質と異なる性質を示

す。超臨界状態の流体の密度は、液体に近く、粘度は、気体に近く、熱伝導率と拡散係数は、気体と液体の中間的性質を示す、“液体ではない溶媒”であり、低粘性、高拡散性のために物質移動が有利となり、また高伝導性のために高い熱移動性を得ることができる。

【0014】超臨界流体を反応場として用いると、反応場が上述のように高密度、高拡散性の状態になっているため、通常の液相反応や気相反応よりも高い反応性が得られ、一般式(1)で示されるフェノール誘導体の水酸基をO-アルキル化したアルキルエーテル化合物を効率よく生成することが可能である。また、超臨界状態は、液相に近い密度を持つため、気相反応と比較して反応装置を小さくできる。

【0015】本発明においては、反応温度の上限は、限定的ではないが、副反応を抑制するため、500℃以下であることが好ましい。さらに好ましくは400℃以下である。反応圧力の上限も限定的ではないが、反応装置の耐圧を増すためにコストがかかるので、25MPa以下であることが好ましい。

【0016】本発明製法(1)においては、一価のアルコールが超臨界状態になる条件下で反応させることが必要である。該アルコールとして例えばメタノールを用いる場合には、メタノールは、臨界温度が240℃、臨界圧力が8MPaなので、240℃以上および8MPa以上の条件で反応を行う。エタノールを用いる場合には、エタノールは、臨界温度が243℃、臨界圧力が6.3MPaなので、243℃以上および6.3MPa以上の条件で反応を行う。n-プロパノールを用いる場合には、n-プロパノールの臨界温度は264℃、臨界圧力は5MPaなので、264℃および5MPa以上の条件で行う。n-ブタノールを用いる場合には、n-ブタノールの臨界温度は287℃、臨界圧力は4.8MPaなので、287℃以上および4.8MPa以上の条件で反応を行う。

【0017】次に、本発明製法(2)について説明する。本発明製法(2)においては、二酸化炭素の存在下、一価のアルコール及び二酸化炭素の混合物が超臨界状態になる条件下で反応させることが必要である。該アルコールと二酸化炭素の混合比に特に制限はないが、反応に用いるフェノール誘導体の該アルコールへの溶解度を考慮して決定される。該アルコールと二酸化炭素の混合比は、通常10:90から90:10である。

【0018】該アルコールとしてメタノールを、一般式(1)で示されるフェノール誘導体としてヒドロキノンを用いる場合について具体的に説明する。例えば、メタノールと二酸化炭素のモル比が、75:25の混合物の場合、J. Chem. Thermodynamics、第23巻、第970頁(1991年)によれば、当該混合物の臨界温度は204℃、臨界圧力は、12.75MPaである。メタノールと二酸化炭素の混合物が超臨界

状態になる温度圧力条件下で該フェノール誘導体の水酸基をO-アルキル化したアルキルエーテル化合物の製造を行う場合には、該混合物が超臨界状態となる温度・圧力条件下である必要がある。例えば、上記のメタノールと二酸化炭素のモル比が、75:25の混合物の場合は、温度204℃以上、圧力12.75MPa以上で行うことが必要であり、温度240℃以上、圧力12.75MPa以上で行うことがより好ましい。

【0019】本発明製法(1)及び本発明製法(2)における反応時間は、それぞれ、該フェノール誘導体および該アルコールの種類等により適宜決定されるが、通常、5分〜24時間の範囲である。また、本発明のそれぞれの製法においては、ゼオライト又は金属ハロゲン化合物触媒の存在下で反応させることが必要である。

【0020】金属ハロゲン化物としては、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられ、塩化物、臭化物、ヨウ化物が好ましい。金属ハロゲン化物の具体例としては、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、塩化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等が挙げられ、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、塩化リチウム、ヨウ化リチウムが好ましい。またこれらは、ゼオライトと組み合わせて用いてもよい。

【0021】ゼオライトとしては、例えばA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、エリオナイト、フェリエライト、ZSM-5型ゼオライト、ベータ型ゼオライトなどが挙げられるが、X型ゼオライト、Y型ゼオライトが好ましい。ゼオライト中のSi又はAlサイトを他の金属で一部置換して使用してもよいし、複数のゼオライトを組み合わせて使用してもよいし、複数の金属イオンを組み合わせて使用してもよい。

【0022】これらのゼオライトのカチオンサイトに存在するイオンは、 $H^+$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Rb^+$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cs^+$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $F^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ru^{3+}$ 、 $Rh^{3+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Ir^{3+}$ 、 $Pt^{2+}$ 、 $NH_4^+$ など特に限定されない。複数の金属イオンを組み合わせて使用することができるが、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Rb^+$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cs^+$ 、 $Ba^{2+}$ のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンを含有していることが好ましい。

【0023】また、これらのゼオライトの $SiO_2/Al_2O_3$ モル比は、通常1〜1000で使用されるが、好ましくは1〜100である。

【0024】本発明は種々の反応態様で実施できる。例えば、バッチ方式で行っても良いし、流通連続方式で行っても良い。使用する触媒量は特に限定されず、各反応態様や規模に応じて選択できる。

【0025】本発明製法(1)及び本発明製法(2)のそれぞれの反応終了後の反応混合物には、未反応の原料や、該フェノール誘導体の芳香核アルキル置換体等の副

生成物が含まれることもある。また、ヒドロキシ基を2つ以上有するフェノール誘導体を用いる場合には、O-アルキル化されたアルコキシ基の数の異なるものの混合物が得られる。例えばヒドロキノンとメタノールを反応させた場合、4-メトキシフェノールと1,4-ジメトキシベンゼンの混合物が得られる。これらアルキルエーテル化合物の比率は、温度、圧力、反応時間等の反応条件により異なる。各種の用途に必要な純度まで、目的とする該フェノール誘導体の水酸基をO-アルキル化したアルキルエーテル化合物を分離して使用されるが、その方法は特に限定されず、該化合物の性質に応じて、蒸留、抽出等の一般的な方法が適用できる。

【0026】すなわち、本発明の方法によれば、一般式(1)で示されるフェノール誘導体と一価のアルコールから該フェノール類の水酸基をO-アルキル化したアルキルエーテル化合物を、比較的小さな反応器でも高選択率でかつ熱拡散性の良い条件で製造する方法が提供できる。

【0027】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。実施例における反応物および生成物の量は、ガスクロマトグラフィーGC-353B(ジーエルサイエンス製)を用いて検出した各物質の面積をもとに、面積百分率法を用いて求めた。

【0028】実施例1

ヒドロキノン0.471g(和光純薬製、特級)とメタノール1.37g(和光純薬製、特級)、Na-X型ゼオライト24mg(ユニオン昭和製モレキュラーシーブ13X)をオートクレーブ(SUS316製、内容積4.5ml)に仕込み、サンドバスにて350℃まで昇温し反応を開始した。2時間後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところヒドロキノンの転化率は59モル%で、p-メトキシフェノールの選択率は86モル%であった。また、1,4-ジメトキシベンゼンが2モル%の選択率で生成した。本オートクレーブには、圧力計が付属しないため、反応中の圧力を推定するため、次の実験を行った。すなわち、同一のオートクレーブに圧力計を付け、同量のヒドロキノンとメタノールを仕込み、サンドバスにて350℃まで昇温して、圧力を測定した。反応中の圧力の推定値は11MPaであった。

【0029】実施例2

ヒドロキノン0.477gとメタノール1.37g、Na-X型ゼオライト24mgをオートクレーブ(SUS316製、内容積4.5ml)に仕込み、サンドバスにて300℃まで昇温し反応を開始した。5時間後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところ

ろヒドロキノンの転化率は16モル%で、p-メトキシフェノールの選択率は91モル%であった。また、1, 4-ジメトキシベンゼンが1モル%の選択率で生成した。反応中の圧力推定値は9MPaであった。

【0030】実施例3(1)

Na-Y型ゼオライト (日揮ユニバーサル製LZY-54) 521mgに0.5M-CsCl水溶液100mlを加え50℃で4時間攪拌した後、水溶液をろ過分離した。この操作を3回繰り返して、水洗を行った。これを150℃で3時間乾燥した後、粉碎してCs-Y型ゼオ

実施例3(2)

レゾルシン0.470gとメタノール1.37g、実施例2(1)で調製したCs-Y型ゼオライト24mgをオートクレーブ(SUS316製、内容積4.5ml)に仕込み、サンドバスにて300℃まで昇温し反応を開始した。5時間後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところレゾルシンの転化率は9モル%で、m-メトキシフェノールの選択率は79モル%であった。また、1, 3-ジメトキシベンゼンが1モル%の選択率で生成した。反応中の圧力推定値は9MPaであった。

【0031】比較例1

ヒドロキノン0.480gとメタノール1.38gをオートクレーブ(SUS316製、内容積4.5ml)に仕込み、サンドバスにて350℃まで昇温し反応を開始した。2時間後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところヒドロキノンの転化率は17モル%で、p-メトキシフェノールの選択率は8モル%であった。また、1, 4-ジメトキシベンゼンが3モル%の選択率で生成した。反応中の圧力推定値は11MPaであった。

【0032】比較例2

ヒドロキノン0.466gとメタノール1.37g、Na-X型ゼオライト50mgをオートクレーブ(SUS316製、内容積4.5ml)に仕込み、サンドバスにて200℃まで昇温し反応を開始した。5時間後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところヒドロキノンの転化率は1モル%以下であった。反応中の圧力推定値は3MPaであった。

【0033】実施例4

ヒドロキノン0.469gとメタノール1.37g、LiI(純正化学製)3mgをオートクレーブ(SUS316製、内容積4.5ml)に仕込み、サンドバスにて350℃まで昇温し反応を開始した。2時間後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところ

ヒドロキノンの転化率は56モル%で、p-メトキシフェノールの選択率は57モル%であった。また、1, 4-ジメトキシベンゼンが9モル%の選択率で生成した。反応中の圧力推定値は11MPaであった。

【0034】実施例5

レゾルシン0.469g(和光純薬製、特級)とメタノール1.37g、Na-X型ゼオライト24mgをオートクレーブ(SUS316製、内容積4.5ml)に仕込み、サンドバスにて350℃まで昇温し反応を開始した。2時間後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところレゾルシンの転化率は82モル%で、m-メトキシフェノールの選択率は75モル%であった。また、1, 3-ジメトキシベンゼンが3モル%の選択率で生成した。反応中の圧力推定値は11MPaであった。

【0035】実施例6

レゾルシン0.467gとメタノール1.37g、Na-X型ゼオライト24mgをオートクレーブ(SUS316製、内容積4.5ml)に仕込み、サンドバスにて300℃まで昇温し反応を開始した。5時間後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところレゾルシンの転化率は35モル%で、m-メトキシフェノールの選択率は85モル%であった。また、1, 3-ジメトキシベンゼンが1モル%の選択率で生成した。反応中の圧力推定値は9MPaであった。

【0036】実施例7

カテコール0.473g(和光純薬製)とメタノール1.37g、Na-X型ゼオライト24mgをオートクレーブ(SUS316製、内容積4.5ml)に仕込み、サンドバスにて300℃まで昇温し反応を開始した。5時間後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところカテコールの転化率は61モル%で、o-メトキシフェノールの選択率は91モル%であった。また、1, 2-ジメトキシベンゼンの選択率は1モル%以下であった。反応中の圧力推定値は9MPaであった。

【0037】実施例8

p-メトキシフェノール0.531g(和光純薬製、特級)とメタノール1.37g、Na-X型ゼオライト24mgをオートクレーブ(SUS316製、内容積4.5ml)に仕込み、サンドバスにて350℃まで昇温し反応を開始した。2時間後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。上記の方法により定量したところp-メトキシフェノールの転化率は21モル%で、1, 4-ジメトキシベンゼンの選択率は71モル%であった。反応中の圧力推定値は11MPaであった。



## 【0038】

【発明の効果】本発明の方法によれば、フェノール誘導体とアルコールからフェノール誘導体の水酸基をO-アルキル化したアルキルエーテル化合物を、比較的小さい反応容器でも高選択率でかつ熱拡散性の良い条件で製造

できる方法を提供することにある。ここで得られた該アルキルエーテル化合物を分離・精製することにより、医薬、農薬、香料、工業薬品等の原料や中間体として用いることが可能となる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC43 BA02 BA03 BA06  
BA37 BA71 BC10 BC11 BE41  
GP03  
4H039 CA61 CD10